

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-255633

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	B
4/40			4/40	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-86335

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 安東 信雄

大阪府都島区都島南通2丁目12番2-607号

(72) 発明者 木下 肇

大阪府都島区友誼町1丁目6番4-402号

(72) 発明者 山口 正起

大阪府八尾市渡川町4丁目6番2号

(72) 発明者 羽藤 之規

大阪府都島区友誼町1丁目6番2-305号

(72) 発明者 矢田 静邦

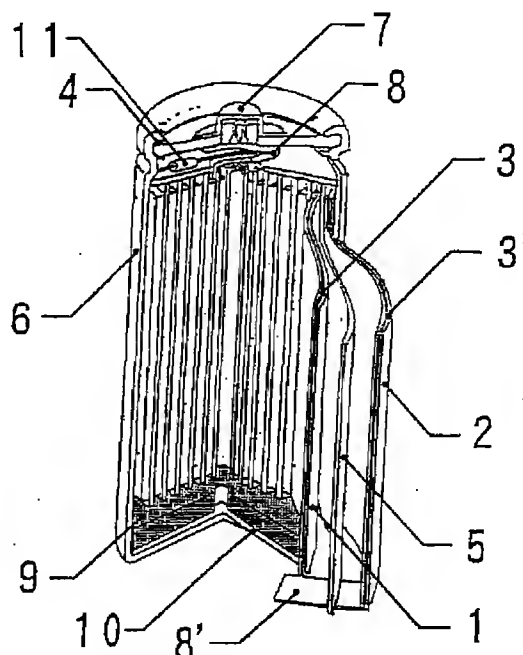
兵庫県加古郡播磨町宮西2丁目6番13号

(54) 【発明の名称】 有機電解質電池

## (57) 【要約】

【構成】正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、(1)正極がリチウム含有金属酸化物を含み(2)負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子/炭素原子の原子比が0.5~0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり(3)負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が500mAh/g以上であり、かつ正極へ供給するために電極断面方向に配置したリチウムが100mAh/g以上であり、負極由来のリチウムが、電池組立後に正極リチウム含有金属酸化物より負極PASに担持させたものであり、かつ正極には電極断面方向に配置したリチウムよりリチウムを担持させる事を特徴とする。

【効果】製造が容易であり、低内部抵抗であり、高容量かつ高電圧を有する二次電池である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、(1) 正極がリチウム含有金属酸化物を含み(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が 0.5～0.05 であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が 500mAh/g 以上であり、かつ正極へ供給するために電極断面方向に配置したリチウムが 100mAh/g 以上であり、負極由来のリチウムが、電池組立後に正極リチウム含有金属酸化物より負極PASに担持させたものであり、かつ正極には電極断面方向に配置したリチウムよりリチウムを担持させる事の特徴とする有機電解質電池。

【請求項 2】 正極と電極断面方向に配置したリチウムとを抵抗体で接続させた事の特徴とする請求項 1 記載の有機電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、負極にポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体、正極に金属酸化物を用いた、高容量かつ高電圧を有する有機電解質電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池がエネルギー密度が高いことから、Ni-Cd 電池、鉛電池に代る電池として提案されている。しかし、これら二次電池は繰り返し充放電を行うと正極、あるいは負極の劣化による容量低下が大きく実用に問題が残されている。特に負極の劣化はデントライトと呼ばれるこけ状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレータを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題があった。

【0003】 近時、上記問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極に  $\text{LiCoO}_2$  等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。該電池は、電池組立後、充電する事により正極のリチウム含有金属酸化物より負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池である。該電池は高電圧、高容量を特長とするものの、その容量は最大 80～90mAh/cc (電極、セパレータ、集電材の総体積基準) 程度であり、リチウム電池の特徴である高エネルギー密度を得るに至っていない。一方、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が 0.5～0.05 であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不

融性基体は、一般の炭素材料に比べ大量にリチウムをドーピングする事が可能であるが、該不溶不融性基体を負極、正極にリチウム含有酸化物を用いた上記ロッキングチェア型の電池を組み立てた場合、炭素材料に比べ高容量が得られるものの、その容量には不満足な点が残されていた。上記問題点を解決する為に、本願と同一の出願人に係る、特願平 5-259403 号は未だ未公開ながら、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、

(1) 正極が金属酸化物を含み(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が 0.5～0.05 であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(以下PAS)であり、(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が 500mAh/g 以上であり、かつ負極由来のリチウムが 100mAh/g 以上である事の特徴とする有機電解質電池が提案されている。該電池は高容量であるものの、円筒型等の実用電池を組む場合、実用的かつ簡便な負極由来のリチウムの担持法が求められている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記問題点に鑑み、鋭意研究を続けた結果本発明を完成したものであって、本発明の目的は高容量かつ高電圧を有する二次電池を提供するにある。本発明の他の目的は長期に亘って充放電が可能で、安全性に優れた二次電池を提供するにある。本発明の更に他の目的は内部抵抗が低い二次電池を提供するにある。本発明の更に他の目的は製造が容易な二次電池を提供するにある。本発明の更に他の目的は以下の説明から明らかにされよう。

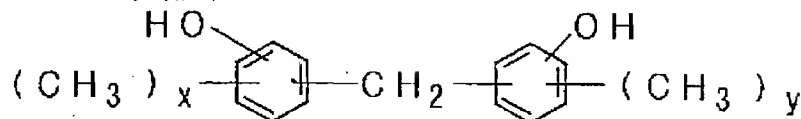
## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、正極に金属酸化物、負極にポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を用い、かつ、電池内のリチウム量を適切に制御すると共に、負極由来の担持法(ドーピング法)を選択することにより本発明を完成した。すなわち、本発明は、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、

(1) 正極がリチウム含有金属酸化物を含み(2) 負極が芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が 0.5～0.05 であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(PAS)であり、(3) 負極PASに対し、電池内に含まれる総リチウム量が 500mAh/g 以上であり、かつ正極へ供給するために電極断面方向に配置したリチウムが 100mAh/g 以上であり負極由来のリチウムが、電池組立後に正極リチウム含有金属酸化物よりPASに担持されたものであり、かつ正極には電極断面方向に配置したリチウムよりリチウムを担持させる事の特徴とする有機電解質電池である。

【0006】 本発明における芳香族系縮合ポリマーと

は、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフ



(ここで、 $x$ および $y$ はそれぞれ独立に、0、1又は2である)で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、或いはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの内、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。本発明における芳香族系縮合ポリマーとして、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えば、キシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもでき、また、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもできる。また、フラン樹脂も好適である。また、アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができるが、ホルムアルデヒドが好適である。フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型又はレゾール型或はそれらの混合物のいずれであってもよい。

【0007】本発明における不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理する事により得られ、特公平1-44212号公報、特公平3-24024号公報等に記載されているポリアセチン系骨格構造を有する不溶不融性基体は全て用いることができ、例えば、次のようにして製造することもできる。該芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下(真空も含む)中で、400°C~800°Cの適当な温度まで徐々に加熱する事により、水素原子/炭素原子の原子比(以下H/Cと記す)が0.50~0.05、好ましくは0.35~0.10の不溶不融性基体を得ることができる。また、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、600m<sup>2</sup>/g以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化する。かくして得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下(真空も含む)中で、350°C~800°Cの温度まで、好ましくは400°C~750°Cの適当な温度まで徐々に加熱した後、水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄することにより、上記H/Cを有し、かつ、例えば600m<sup>2</sup>/g以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

【0008】本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回

折( Cu K  $\alpha$  )によれば、メイン・ピークの位置は2  $\theta$

【化1】

で表して24°以下に存在し、また該メイン・ピークの他に41~46°の間にブロードな他のピークが存在する。すなわち、上記不溶不融性基体は芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセチン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造をとると示唆され、リチウムを安定にドーピングできることから電池用活物質として有用である。H/Cが0.50を越える場合、芳香族系多環構造が十分に発達していないため、リチウムのドーピング、脱ドーピングがスムーズに行うことができず、電池を組んだ時、充放電効率が低下する。また、H/Cが0.05以下の場合、本発明の電池の容量が低下し好ましくない。

【0009】本発明の負極は上記不溶不融性基体(以下PAS)より成り、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にあるPASをバインダーで成形したものである。バインダーとしては、ポリフッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いる事ができるが、好ましくフッ素系バインダーが好ましく、更にはフッ素原子/炭素原子の原子比(以下、F/Cと記す)が1.5未満0.75以上であるフッ素系バインダーが好ましく、特に、1.3未満0.75以上のフッ素系バインダーが好ましい。上記フッ素系バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体、エチレン-4フッ化エチレン共重合体、プロピレン-4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。ポリフッ化ビニリデンの場合、F/Cは1であり、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体の場合、フッ化ビニリデンのモル分率が50%の時、80%の時それぞれF/Cは1.25、1.1となり、更にプロピレン-4フッ化エチレン共重合体の場合、プロピレンのモル分率が50%の時、F/Cは0.75となる。中でも、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンのモル分率が50%以上のフッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体が好ましく、実用的にはポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらバインダーを用いた場合、PASの有するリチウムのドーピング能(容量)を充分に利用することができる。

【0010】本発明の有機電解質電池の正極としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{FeO}_2$ 等の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (Mは金属、二種以上

の金属でも良い)の一般式で表され得る、リチウムを電気化学的にドーブ、脱ドーブが可能なりチウム含有金属酸化物を用いる。特にリチウム金属に対し4V以上の電圧を有するリチウム含有酸化物が好ましい。中でも、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物が好ましい。本発明における正極は、上記活物質、及び必要に応じて導電材、バインダーを加え成形したものであり、導電材、バインダーの種類、組成等は適宜設定すればよい。

【0011】導電剤の種類は、金属ニッケル等の金属粉末でもよいが、例えば、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素系のものが特に好ましい。混合比は活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2~40%加えるのが適当である。また、バインダーの種類は、後述の本発明にて用いる電解液に不溶のものであればよく、例えば、SBR等のゴム系バインダー、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂が好ましく、その混合比は20%以下とするのが好ましい。

【0012】本発明に用いる正極、負極の電極形状は、目的とする電池により、板状、フィルム状、円柱状、あるいは、金属箔上に成形するなど、種々の形状をとることが出来る。特に、金属箔上に成形したものは集電体一体電極として、種々の電池に応用できることから好ましい。

【0013】本発明の電池は、上記PASを負極に用い、かつ電池内に含まれるリチウム量を適切に制御する事により従来の電池に比べ、容量を大幅に向上することができる。本発明において電池内の総リチウム量とは正極由来のリチウム、電解液由来のリチウム、負極由来のリチウムの総計である。正極由来のリチウムとは、(電池組立時正極に含まれるリチウム)+(リチウム源より正極に供給されたリチウム)-(負極に供給されたリチウム)である。また、電解液由来のリチウムとは、セパレータ、正極、負極等に含まれる電解液中のリチウムである。また、負極由来のリチウムとは、本発明の負極PASに、電池完成時に、正極からの供給により担持されているリチウムである(正極由来のリチウム、電解液由来のリチウム以外のリチウムである)。本発明において、負極由来のリチウムは、電解液を注液し電池を組立後、定電流或いは定電圧等の電気化学的手法を用い、正極リチウム含有酸化物より負極PASに下記に記載の範囲の所定量のリチウムを担持させる。正極にはリチウム金属より電気化学的にリチウムを担持させる。具体的には、例えば、円筒型電池を組む場合、正極と負極をセパレータを介して巻き取り電解液を注液した後、正極に接続された電極断面方向に配置したリチウムより、正極にリチウムが担持される。正極と電極断面方向に配置したリチウムは、好ましくは、抵抗体で接続するのが良

い。抵抗体は正極と電極断面方向に配置したリチウムとの間に流れる電流を制御するために用いる事ができ、その抵抗値は電池容量、電池形状により異なるが、大きすぎると電流値が小さくなり正極へのリチウムの担持に時間がかかり、小さすぎると電流値が大きくなり金属リチウムが析出する場合がある。好ましくは0.1~10000Ωが良く、市販の固定抵抗等を用いても良いが、例えば線径の細いステンレスワイヤーを所定の抵抗分の長さだけ用いても良い。電極断面方向に配置したリチウムは、例えば、円筒型電池を、正極、セパレータ、負極を巻き取って作成する場合、巻き取り電極ユニット上部、あるいは、下部であり、図1のように正極、セパレータ、負極を積層し、電池を組み立てる場合、電極面を下面あるいは上面とした時、側面A、B、C、Dの4方向である。リチウム金属の集電体は酸化にも還元にも耐性のある導電性物質を用いることが好ましく、例えば、ステンレス、白金などを用いることができる。更に、リチウム金属の集電体は、リチウム金属の電極板から一番離れた位置に少なくともその一部が配置されることが、リチウムをスムーズに担持させることができ好ましい。また、リチウムとして、例えば、メッシュ状、網目状、多孔体等の形状にある導電体にリチウム金属を埋め込んだものを用いること、渦巻き状に巻いたリチウム金属を用いることも、スムーズにリチウムを担持させる上で好ましい。リチウム量は下記に限定されるが、電池ケース内にて正極にリチウムを担持する場合、予め決定されたリチウム量に相当する、リチウムを配置する。電解液の注液から正極リチウム含有酸化物より負極PASにリチウムを担持させ始める時間は、早い方がよく1日以内、好ましくは1時間以内が良い。また、負極由来のリチウム量は特に限定されないが、電極断面方向に配置したリチウム量より多いことが好ましい。通常この一連の操作は室温にて行うが、例えば40℃ぐらいの高温になると短時間での操作が可能である。本発明において、正極リチウム含有酸化物に電極断面方向に配置したリチウムと正極との短絡によりリチウムを担持させる事が終了したとき、電池完成とする。負極リチウムの担持方法としては、電池組立前に担持させる、すなわち、あらかじめ負極PASに所定のリチウムを担持させた後、電池を組み立てる方法もあるが、電池生産において、その工程が煩雑になる事から、好ましくない。

【0014】本発明において電池内の総リチウム量は、負極PASに対し500mAh/g以上、好ましくは600mAh/g以上であり、500mAh/g未満の場合、容量が十分に得られない。また、本発明における正極に供給されるリチウム量は負極由来のリチウムと同じか、もしくは小さく負極PASに対し100mAh/g以上、好ましくは150mAh/g以上であり、100mAh/g未満の場合、たとえ総リチウム量が負極PASに対し500mAh/g以上であったとしても充分な

容量が得られない。また、正極にリチウム含有酸化物を用いる場合においては、正極に供給されるリチウム量は負極PASに対し600mAh/g以下にすることが、実用的である。本発明における正極由来のリチウム、電解液由来のリチウムは上記条件を満たしていればよいが、正極由来のリチウムが負極PASに対し300mAh/g以上であることが好ましい。

【0015】本発明に用いる電解液を構成する溶媒としては非プロトン性有機溶媒が用いられる。非プロトン性有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられ、更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上の混合液も用いることができる。

【0016】また、上記の混合又は単一の溶媒に溶解させる電解質は、リチウムイオンを生成しうる電解質のいずれでも良い。このような電解質としては、例えばLiI、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、又はLiHF<sub>2</sub>等が挙げられる。上記の電解質及び溶媒は充分に脱水された状態で混合され、電解液とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とするのが好ましく、通常0.2~1.5モル/lとするのが更に好ましい。

【0017】電池外部に電流を取り出すための集電体、あるいはリード端子としては、例えば、炭素、白金、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、銅等を用いることが出来、箔状、ネット状の集電体を用いる場合、電極を集電体上に成形することにより集電体一体型電極として用いることもできる。

【0018】次に図面により本発明の実施態様の一例を説明する。図2は本発明に係る電池の基本構成説明図である。図2において、(1)は正極であり、(2)は負極である。(3)、(3')は集電体であり、電極は該集電体の上に成形されている。リード端子(8)、(8')は電圧降下を生じないように集電体に接続されており、その一端は、電池ケース(6)、トップ蓋(7)に接続される。(9)はリチウムユニットであり、(10)はリチウムユニットのリチウム部集電体であり、抵抗(11)を介して正極集電体(3)に接続され、正極(1)とリチウム金属(9)の間には、電解液が満たされている。(5)は電解液が含浸されたセパレータであり、該電解液には、ドーピングされうるイオンを生成し得る前述の化合物が非プロトン性有機溶媒に溶解されている。電解液は通常液状であり、セパレータに含浸されるが、セパレータなしに、漏液を防止するためゲル状又は固体状にして用いることもできる。(4)は正負両極の接触(電池ケースとトップ蓋)を阻止する事

を目的として配置された絶縁パッキンである。

【0019】該セパレータは、電解液或は電極活物質等に対し、耐久性のある連通気孔を有する電子伝導性のない多孔体であり、通常ガラス繊維、ポリエチレン或はポリプロピレン等からなる布、不織布或は多孔体が用いられる。好ましくは、3次元連通気孔を有するガラス繊維、ポリエチレン或はポリプロピレン等からなる不織布或は多孔体セパレータであり、リチウム担持時間が短くなる効果が得られる。セパレータの厚さは電池の内部抵抗を小さくするため薄い方が好ましいが、電解液の保持量、流通性、強度等を勘案して決定される。正負極及びセパレータは電池ケース(6)内に実用上問題が生じないように固定される。電極の形状、大きさ等は目的とする電池の形状、性能により適宜決められる。図3は本発明に係る電池のリチウムユニットの基本構成説明図である。図3において、(12)はリチウム金属であり、(10)はその集電体である。また、(13)は(12)のリチウム金属と正極(1)、負極(2)及び電池ケース(6)が直接に接触することを防ぐための絶縁キャップである。(10)の集電体と正極端子(3)は抵抗(11)を介して接続されている。また、電極ユニットとリチウム金属(12)との間に、電解液を保液した多孔質ポリプロピレン製不織布などを挿入しても良い。矢印Eで示しているように、リチウムユニットの中心部には負極端子(8')と、電池ケース(6)の低部を溶接するために、直径4mm程度の穴が開けてある。また、抵抗(11)は市販の固定抵抗等を用いても良いが、例えば図4に示す様に、線径の細いステンレスワイヤー(15)を所定の抵抗分の長さだけ用いても良い。その際、ワイヤーは細く、また、電池ケース(6)や電極と接触しやすいので、補強と絶縁を兼ねて絶縁シールテープ(16)で覆う方がよい。本発明の電池形状は上記例示の、円筒型に限定されるものではなく、角形、箱型等が挙げられ、その形状は特に限定されない。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明の有機電解質電池は、負極にPAS、正極に金属酸化物を用い、かつ電池内のリチウム量、負極PAS由来のリチウム量の両者を適切に制御し、かつ、負極PAS由来のリチウムの担持方法を適切に選択することにより、高容量、高電圧かつ低内部抵抗の電池であり、また、製造も容易な電池である。以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 【0021】

##### 【実施例】

##### 実施例1

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコン坩堝電気炉中に入れ窒素雰囲気下で10℃/時間の速度で昇温し、650℃まで熱処理し、不溶不融性基体(PASと記す)を合成した。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより平均粒径約15μmのP

AS粉体を得た。H/C比は0.22であった。次に上記PAS粉末100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN、N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液100重量部とを十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをアブリケーターを用い厚さ10 $\mu$ mの銅箔（負極集電体）上に塗布し、乾燥、プレスし、両面にPASを塗布した厚さ190 $\mu$ mのPAS負極を得た。LiCoO<sub>2</sub>100部、グラファイト5部対し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部、N、N-ジメチルホルムアミド90重量部に溶解した溶液50重量部を十分に混合する事によりスラリーを得た。該スラリーをアブリケーターを用い厚さ20 $\mu$ mのアルミ箔（正極集電体）上に塗布し、乾燥、プレスし、両面にLiCoO<sub>2</sub>を塗布した厚さ210 $\mu$ mの正極1を得た。

【0022】上記正極1（5.0 $\times$ 4.3 $\text{cm}^2$ ）、負極（5.2 $\times$ 4.8 $\text{cm}^2$ ）とを用い、セパレーターとしては、厚さ25 $\mu$ m、幅5.2 $\text{cm}$ のポリプロピレンセパレーター用いて、図1のような正極、セパレーター、負極の位置関係にて円筒型電池を組んだ。正極端子としては厚さ150 $\mu$ m、幅5 $\text{mm}$ のアルミニウム端子、負極端子としては正極端子と同サイズのニッケルを用い、それぞれ電極の端にとりつけた。また、電極ユニットの断面方向である電池ケースの下部（図2に示す位置）にリチウムユニットを設置した。リチウムユニットは図3に示すように、直径15 $\text{mm}$ で中心に直径4 $\text{mm}$ の穴が有り、長さ10 $\text{mm}$ 、幅5 $\text{mm}$ の端子の付いたステンレスメッシュに、直径15 $\text{mm}$ で中心に直径4 $\text{mm}$ の穴の有るリチウム金属を圧着（315 $\text{mAh/g}$ 相当）したリチウム部と、このリチウム部の底面と高さ方向を覆う厚さ300 $\mu$ mのポリプロピレン製のキャップ（底面には中心に直径15 $\text{mm}$ の穴が有る）より成っている。該リチウム部の端子と該正極端子を、抵抗値が1000 $\Omega$ 及び2000 $\Omega$ の抵抗体で接続させ、それぞれセル1及び2とした。セルはそれぞれ2本ずつ組んだ。リチウム部の端子と正極端子を継ぎ抵抗を含めた線は、電池ケース及び電極と短絡しないようテフロン製テープにより被覆した。また電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1（重量比）混合液に、1モル/lの濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を用いた。上記電池に電解液を注液して1時間後に0.25 $\text{mA/cm}^2$ の定電流にて、負極PASに対して330 $\text{mAh/g}$

に相当する電気量を通じ、負極PASに330 $\text{mAh/g}$ のリチウムを正極よりドーピングした。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、1130 $\text{mAh/g}$ であった。セル1を組立後20日で分解したところ、リチウムの析出は無く、完全にリチウムは無くなっていた。セル2を組立後40日で分解したところ、リチウムの析出は無く、完全にリチウムは無くなっていた。上記電池に0.25 $\text{mA/cm}^2$ の定電流で電池電圧が4.3Vになるまで充電し、続いて0.25 $\text{mA/cm}^2$ の定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電した。この4.3V-2.5Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電において、体積容量（ $\text{mAh/cc}$ ）にて評価した。体積基準としては、電極体積、セパレータ体積、集電体体積に加え、リチウム金属の体積を含めた総計を用いた。結果を表1に示す。

#### 【0023】実施例2

実施例1のセル1と同様に電池を2本組み、セル3とした。電解液を注液して1時間後に実施例1と同様に、負極PASに330 $\text{mAh/g}$ のリチウムを正極よりドーピングした。続いて、セル3の2本を40 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に16日放置後1本を分解したところ、リチウムの析出は無く、完全にリチウムは無くなっていた。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、1130 $\text{mAh/g}$ であった。実施例1と同様に、体積容量を評価した（室温）。結果を表1に示す。

#### 【0024】比較例1

実施例1において、電池ケース下部のリチウム部（330 $\text{mAh/g}$ 相当のリチウム金属）と正極端子の替わりに負極端子と1000 $\Omega$ の抵抗体で接続させること以外は実施例1のセル1と同様に電池を2本組みセル4とした。電解液を注液した後110日で1本を分解したところ、リチウムの析出は無く、完全にリチウムは無くなっていた。電池内の負極PASに対する総リチウム量は、1130 $\text{mAh/g}$ であった。結果を表1に示す。

【0025】負極由来のリチウムを直接電極ユニット断面方向に配置したリチウムとの接続により担持させることも可能であるが、時間がかかるため工業的には好ましくない。また、電極ユニット断面方向に配置したリチウムとの接続にも、適切な抵抗を選ぶことが工業的には重要である。

#### 【0026】

#### 【表1】

	電池内総リチウム量 ( $\text{mAh/g}$ )	負極由来リチウム量 ( $\text{mAh/g}$ )	体積容量 ( $\text{mAh/cc}$ )	電池完成時間 (日)
セル1	1130	330	155	20
セル2	1130	330	153	60
セル3	1130	330	153	16
セル4	1130	330	156	110

【図面の簡単な説明】

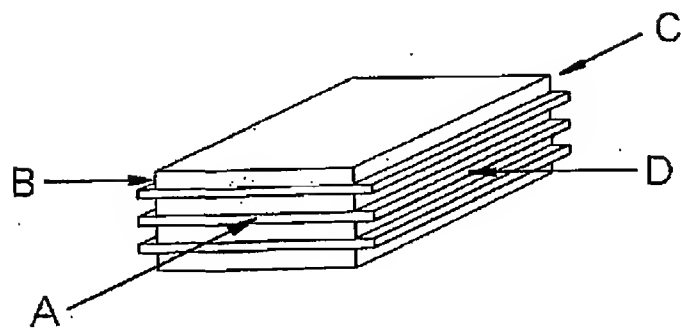
【図1】本発明に係る電極断面方向の説明図。

【図 3】本発明に係るリチウムユニットの基本構成説明図。

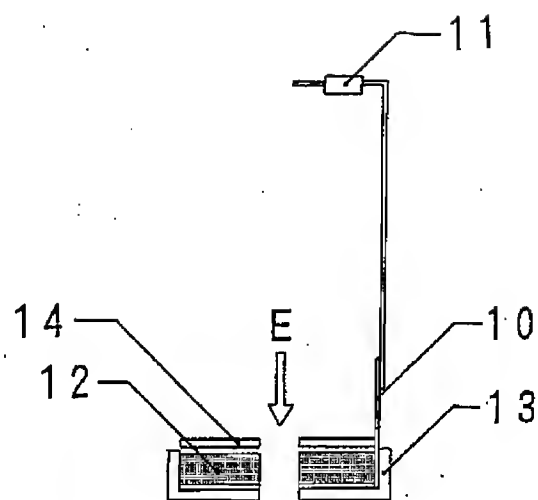
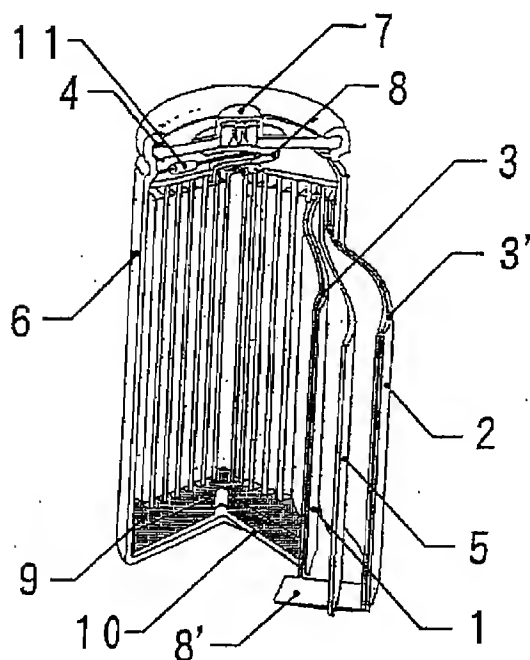
【符号の説明】

- 7 トップ蓋
- 8 端子（正極）
- 8' 端子（負極）
- 9 リチウムユニット
- 10 集電体（リチウム金属）
- 11 抵抗
- 12 リチウム金属
- 13 絶縁キャップ
- 14 セパレータ
- 15 ステンレスワイヤー
- 16 絶縁シールテープ

【图 3】



【图 2】



【图 4】

